



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10199976 A**(43) Date of publication of application: **31.07.98**

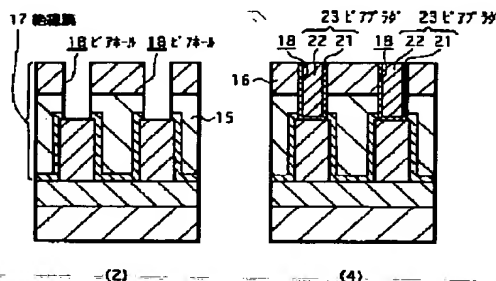
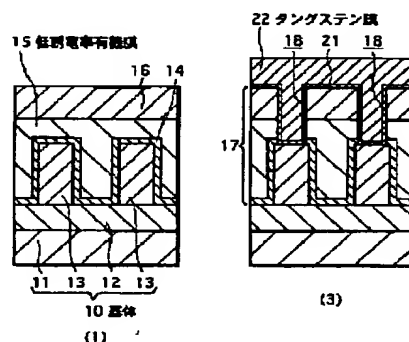
(51) Int. Cl.

H01L 21/768**H01L 21/28**(21) Application number: **09002538**(71) Applicant: **SONY CORP**(22) Date of filing: **10.01.97**(72) Inventor: **HASEGAWA TOSHIKI**(54) **MANUFACTURE OF MULTI-LAYERED WIRING**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a via plug having good embedding property, without deteriorating a low permittivity organic film.

SOLUTION: In a method of manufacturing a multi-layered wiring having a process, wherein an insulating film 17 containing at least a low permittivity organic film 15 is formed on a substrate 10, a via hole 18 is formed on the insulating film 17, and a via plug 23 is formed in the via hole 18, the via plug 23 is formed at the temperature equal to or lower than 350°C. That is, the formation of a tungsten film 22 turning into the via plug 23 is performed at a temperature lower than or equal to the above temperature. Preferably, annealing of the low permittivity organic film 15 is performed in the range equal to or higher than the forming temperature of the via plug 23 and equal to or lower than the thermal decomposition temperature of the low permittivity organic film 15, before a forming process of the via plug 23.



COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-199976

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月31日

(51) IntCl.⁶

H 0 1 L 21/768
21/28

識別記号

3 0 1

F I

H 0 1 L 21/90
21/28

C

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-2538

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月10日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 長谷川 利昭

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

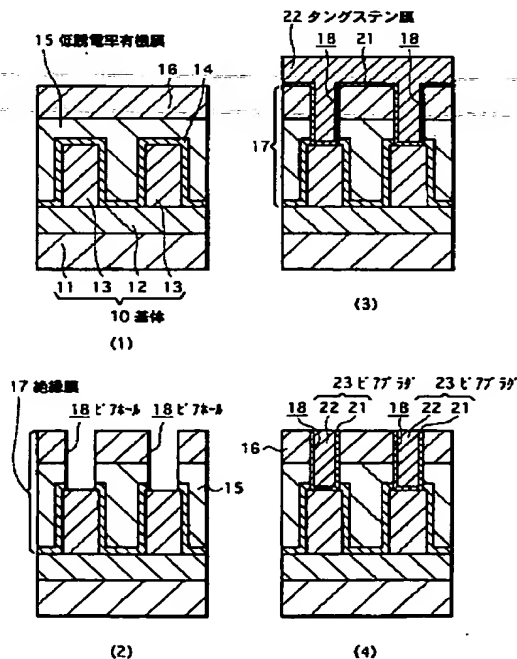
(74) 代理人 弁理士 船橋 國則

(54) 【発明の名称】 多層配線の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フルオロカーボン膜を含む層間絶縁膜に形成したビアホールに350℃よりも高い温度でビアプラグを形成すると、フルオロカーボン膜の耐熱性、耐酸化性が悪いため、低誘電率有機膜から微量のガスが発生し、膜の剥離、ビアプラグの埋め込み不良等の問題を引き起こすことがあった。

【解決手段】 基体10上に少なくとも低誘電率有機膜15を含む絶縁膜17を形成した後、絶縁膜17にビアホール18を形成し、ビアホール18にビアプラグ23を形成する工程を備えた多層配線の製造方法であって、ビアプラグ23は350℃以下の温度で形成する。すなわち、ビアプラグ23となるタングステン膜22の成膜を上記温度以下で行う。そして望ましくはビアプラグ23の形成工程の前に、ビアプラグ23の形成温度以上で低誘電率有機膜15の熱分解温度よりも低い温度の範囲で低誘電率有機膜15のアニーリングを行う。



本発明の実施形態の製造工程図

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体上に少なくとも低誘電率有機膜を含む絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜にビアホールを形成する工程と、

前記ビアホールにビアプラグを形成する工程とを備えた多層配線の製造方法において、

前記ビアプラグは 350℃以下の温度で形成することを特徴とする多層配線の製造方法。

【請求項 2】 基体上に少なくとも低誘電率有機膜を含む絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜にビアホールを形成する工程と、

前記ビアホールにビアプラグを形成する工程とを備えた多層配線の製造方法において、

前記ビアプラグを形成する工程の前に、ビアプラグの形成温度以上で、前記低誘電率有機膜の熱分解温度よりも低い温度の範囲で、前記低誘電率有機膜をアニーリングすることを特徴とする多層配線の製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 記載の多層配線の製造方法において、

前記ビアプラグは 350℃以下の温度で形成することを特徴とする多層配線の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層配線の製造方法に関し、詳しくは低誘電率有機膜を含む層間絶縁膜を有する半導体装置におけるビアプラグの形成に係わる多層配線の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の微細化、低消費電力化および高速化等の要求に伴い、それらを実現するための手段の一つとして層間絶縁膜の低誘電率が検討されている。そして低誘電率有機膜の比誘電率の低減に対する要望は、ULSIの微細化が進むにつれ、ますます強くなってきている。現在、実用化が可能な膜としては、比誘電率が 3.5 程度の無機の SiOF 膜がある。次々世代の低誘電率膜として有望視されているものの一つには、比誘電率が 2.0 前後の有機膜であるフルオロカーボン膜がある。これらの低誘電率膜は、炭素原子やフッ素原子を含有することで比誘電率を下げている。

【0003】炭素原子を含む低誘電率膜材料としては、有機 SOG (Spin on glass)、フルオロカーボンポリマー、ポリイミド、ポリバラキシリレン等が良く知られている。これらの材料は、炭素原子、いわゆるアルキル基を含むことで材料の密度が低下すること、および分子自身の分極率が低いことで低誘電率になっていると言われている。またこれらの材料は、単に比誘電率が低いだけでなく、半導体装置の材料として不可欠の耐熱性をも有している。有機 SOG はシロキサン構造を持つことで、ポリイミドはイミド結合を持つことで、ポリバラキシリレンはベンゼン環のポリマーとなることで、それぞれあ

る程度の耐熱性を確保している。

【0004】一方、フッ素原子を含む低誘電率膜材料としては、フッ素を含むシリコン系酸化物 (SiOF) が良く知られている。この材料は、シリコン-酸素-シリコン (Si-O-Si) 結合をフッ素原子により終端することで材料の密度を下げることで、およびフッ素原子自身の分極率が低いこと等が原因となって比誘電率を下げている。そしてこの SiOF も耐熱性には優れている。

【0005】ところが、上記の炭素原子を含む低誘電率材料を用いて形成される低誘電率有機膜は、この膜だけで層間絶縁膜に使えるほど膜質がよいものでない。例えばフルオロカーボン膜は、耐酸化性、耐熱性、耐圧、耐ストレス性等が低く、そのままの状態では半導体装置に適用するのは困難である。このため、通常は、従来から使われている酸化シリコン膜か、あるいは SiOF 膜を併せて用いることが検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フルオロカーボン膜を含む層間絶縁膜構造にビアプラグを形成する場合、フルオロカーボン膜の耐熱性、耐酸化性が悪いため、一般に用いられているビアプラグの形成プロセスを使うことはできない。

【0007】また低誘電率有機膜は一般に耐熱性が低い。その中でフッ素樹脂は耐熱性が優れているが、従来の半導体装置の製造プロセスの最高温度 400℃～450℃に対する耐熱性は持っているものは少ない。例えば半導体プロセス用に開発されている低誘電率有機膜の一つであるフッ素樹脂の分解温度は通常 420℃～450℃程度である。しかしながら、一般にフルオロカーボン膜のような低誘電率有機膜を形成した後にその膜の温度が 350℃を越えるプロセスを行う場合、低誘電率有機膜から微量のガスが発生し、膜の剥離、ビアプラグの埋め込み不良等の問題を引き起こす。この微量のガスは低誘電率有機膜が分解して発生しているものではない。その低誘電率有機膜の熱硬化工程で耐熱性の構造を形成できなかった部分が徐々にガス化して放出されているものである。

【0008】このような微量ガスの放出の原因となる部分は、低誘電率有機膜の形成時にキュア処理 (例えば 400℃で 30 分程度の熱処理) を行うことで、ほとんどを除去することができる。しかしながら、微量ガスの放出の原因を完全に除去することは困難である。それを完全に除去するには、キュア温度をさらに上げるか、キュア時間をさらに長くする必要がある。キュア温度を上げる方法は低誘電率有機膜が熱分解を起こすため、採用することはできない。一方、キュア時間をさらに長くする方法は、スループットを著しく低下させるために、生産性が低下する。したがって、フルオロカーボン膜のような低誘電率有機膜を用いた層間絶縁膜構造にビアプラグを形成する場合には、ガスが放出されない 350℃以下

に保つ必要がある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされた多層配線の製造方法である。すなわち、第1の製造方法は、基体上に少なくとも低誘電率有機膜を含む絶縁膜を形成した後、この絶縁膜にビアホールを形成し、さらにビアホールにビアプラグを形成する工程を備えた多層配線の製造方法において、ビアプラグは350℃以下の温度で形成するという方法である。

【0010】上記第1の製造方法では、ビアプラグを350℃以下の温度で形成することから、ビアホールの側壁に露出している低誘電率有機膜の熱硬化過程で耐熱性の構造を形成できなかった部分が徐々にガスとなって放出されないようになる。そのため、ガス放出による膜の剥がれやビアプラグの形成不良等が生じ難くなる。

【0011】第2の製造方法は、基体上に少なくとも低誘電率有機膜を含む絶縁膜を形成した後、この絶縁膜にビアホールを形成し、さらにビアホールにビアプラグを形成する工程を備えた多層配線の製造方法において、ビアプラグを形成する工程の前に、ビアプラグの形成温度以上で低誘電率有機膜の熱分解温度よりも低い温度の範囲で低誘電率有機膜をアニーリングするという方法である。またこの方法においても、上記第1の方法と同様に、ビアプラグは350℃以下の温度で形成することが望ましい。

【0012】上記第2の製造方法では、ビアプラグを形成する工程の前に、ビアプラグの形成温度以上で低誘電率有機膜の熱分解温度よりも低い温度の範囲で低誘電率有機膜をアニーリングすることから、ビアホールの側壁に露出している低誘電率有機膜の表層が緻密化され、ビアプラグの形成時にビアホールの側壁に露出している低誘電率有機膜からその熱硬化過程で耐熱性の構造を形成できなかった部分が徐々にガスとなって放出されるようなことがなくなる。そのため、ガス放出による膜の剥がれやビアプラグの形成不良等が生じ難くなる。さらに、ビアプラグを350℃以下の温度で形成する方法をとることにより、低誘電率有機膜からのガス放出による膜の剥がれやビアプラグの形成不良等がより確実に生じ難くなる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態の第1例を、図1の製造工程図によって説明する。

【0014】図1の(1)に示すように、一般的なモノシラン(SiH_4)と酸素(O_2)とを原料ガスに用いたCVD法によって、シリコン基板11上に酸化シリコン膜12を例えば500nm程度の厚さに成膜する。この酸化シリコン膜12は、原料ガスにテトラエトキシシラン(TEOS)と酸素とを用いたプラズマCVD法によって形成することも可能である。

【0015】次いでスパッタリング法によって、上記酸

化シリコン膜12上に例えばアルミニウム-シリコン合金膜を成膜する。その後、一般的なレジスト塗布によりレジスト膜を形成し、リソグラフィ技術(露光、現像、ペーキング等の処理)によりレジスト膜でエッチングマスク(図示省略)を形成する。そしてそのエッチングマスクを用いたエッチングにより上記合金膜をパターニングして金属配線13を形成する。その後、上記リソグラフィ技術で形成したエッチングマスクを除去する。

【0016】次に、上記シリコン基板11と酸化シリコン膜12と金属配線13とからなる基体10の表面に、この金属配線13を被覆する酸化シリコン膜14を例えば100nmの厚さに形成する。この膜厚は、金属配線13が形成されていない領域のシリコン基板11上の膜厚であり、上記金属配線13間では通常上記膜厚よりも薄く形成される。なお上記酸化シリコン膜14の成膜では、例えばモノシランと一酸化二窒素とを用いたCVDによって行う。

【0017】次いで、上記酸化シリコン膜14上にポリパラキシリレンからなる低誘電率有機膜15を形成する。この成膜には、例えば一般的な減圧CVD装置を用い、原料にはジパキシリレンを用いる。CVD時には、原料を200℃で昇華させ、その途中の650℃でキシリレンモノマーに分解する。そして150℃に加熱した状態で基体10の表面に導入する。その結果、約500nmの厚さのポリパキシリレン膜からなる上記低誘電率有機膜15が形成される。

【0018】続いて、原料ガスにモノシランと一酸化二窒素(N_2O)とを用いた還元性雰囲気でのプラズマエッチメントCVD(以下、PECVDという)によって、上記低誘電率有機膜15上にシリコン系絶縁膜として酸化シリコン膜16を例えば500nmの厚さに形成する。上記成膜条件は、モノシラン(SiH_4)の流量を100sccm、一酸化二窒素の流量を1500sccm、また搬送ガスとして窒素を用い、その流量を1000sccmとした。さらに成膜雰囲気の圧力を100Pa、シリコン基板11の設定温度を350℃(成膜時における基体10の成膜表面温度は310℃~330℃程度)、プラズマパワーを500Wに設定した。なお、上記sccmは標準状態における体積流量($\text{cm}^3/\text{分}$)を表し、以下ガス流量はsccmを用いて表す。

【0019】上記酸化シリコン膜16の成膜では、成膜表面の温度は酸化シリコン膜16が成長する温度以上350℃以下にする。具体的には、上記酸化シリコン膜16の成長が可能な温度範囲は100℃以上350℃以下であるが、好ましくは250℃以上350℃以下の範囲に設定する。このようにして、低誘電率有機膜15を含む絶縁膜17を形成する。

【0020】次に図1の(2)に示すように、一般的なレジスト塗布によりレジスト膜を形成し、リソグラフィ

一技術（露光、現像、ベーク等）によりレジスト膜でエッチングマスク（図示省略）を形成し、それを用いたエッチングにより上記金属配線 13 上の上記低誘電率有機膜 15 を含む絶縁膜 17 をエッチングしてビアホール 18 を形成する。

【0021】続いて 350℃の窒素雰囲気中で 30 分間のアニーリングを行う。このアニーリングによって、上記ビアホール 18 の側壁に露出している低誘電率有機膜 15 から、この低誘電率有機膜 15 の熱硬化過程で耐熱性の構造を形成できなかった部分が微量のガスとして放出される。その結果、ビアホール 18 の側壁に露出している低誘電率有機膜 15 が緻密化される。ここでは、350℃でアニーリングを行ったが、このアニーリングは、後に形成するビアプラグの形成温度（例えば 350℃）以上、ポリパラキシリレンの熱分解温度である 400℃よりも低い温度範囲で行えばよい。

【0022】ここで、上記アニーリングにおける温度範囲を上記範囲に設定した理由を以下に説明する。ビアホール 18 の側壁にはポリパラキシリレンからなる低誘電率有機膜 15 が表出している。そのため、上記低誘電率有機膜 15 に 350℃よりも高い温度が加えられると、表出している低誘電率有機膜 15 中から低誘電率有機膜 15 の熱硬化過程で耐熱性の構造を形成できなかった部分が徐々にガスとなって放出される。したがって、アニーリング温度は 350℃以上の温度が必要になる。一方、低誘電率有機膜 15 の熱分解温度以上の温度でアニーリングを行うと、低誘電率有機膜 15 は熱分解を起こす。そのため、アニーリング温度は低誘電率有機膜 15 の熱分解温度よりも低い温度でなければならない。よって、上記第 1 例の場合のアニーリング温度は、350℃以上、低誘電率有機膜 15 の熱分解温度（およそ 400℃）よりも低い温度の範囲となる。

【0023】次にビアプラグの形成工程を行う。図 1 の（3）に示すように、スパッタリング（または CVD 等の成膜技術）によって、上記ビアホール 18 の内壁および上記絶縁膜 17 上に、例えば 10 nm の厚さのチタン膜と、例えば 30 nm の厚さの窒化チタン膜とからなるチタン系の膜 21 形成する。次いで基板温度を 330℃にして、CVD 法によって、上記ビアホール 18 の内部を埋め込む状態にして上記チタン系の膜 21 上にタングステン膜 22 を成膜する。このタングステン膜 22 の成膜では、例えば水素（ H_2 ）とモノシラン（ SiH_4 ）と六フッ化タングステン（ WF_6 ）とを用い、また搬送ガスにアルゴン（ Ar ）を用いて、成膜雰囲気の圧力を 13 kPa 程度に設定した。

【0024】上記タングステン膜 22 等を成膜する際には、成膜表面の温度（基板温度）を 330℃に設定したが、その温度は 350℃以下であればよい。その理由を以下に説明する。ビアホール 18 の側壁にはポリパラキシリレンからなる低誘電率有機膜 15 が表出している。

そのため、上記低誘電率有機膜 15 に 350℃よりも高い温度が加えられると、表出している低誘電率有機膜 15 中から低誘電率有機膜 15 の熱硬化過程で耐熱性の構造を形成できなかった部分が徐々にガスとなって放出され、その放出ガスによって膜の剥がれやビアプラグの形成不良等が生じることになる。そこで、タングステン膜 22 を成膜する際の成膜表面の温度（基板温度）は 350℃以下とした。

【0025】その後、図 1 の（4）に示すように、上記タングステン膜 22 を全面エッチバックすることによって、上記ビアホール 18 の内部にタングステン膜 22 を埋め込む。この時、酸化シリコン膜 16 上の上記チタン系の膜 21 もエッチングによって除去される。その結果、ビアホール 18 の内部に金属配線 13 に接続するのでチタン系の膜 21 およびタングステン膜 22 からなるビアプラグ 23 が形成される。

【0026】上記第 1 例において、ビアホール 18 内に露出している低誘電率有機膜 15 からガスを放出させるためのアニーリングは行うことが望ましいが、このアニーリングを行わないで、上記タングステン膜 22 を成膜することも可能である。

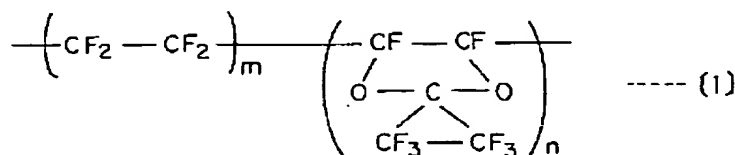
【0027】上記実施形態の第 1 例の製造方法では、ビアプラグ 23 を形成するためのタングステン膜 22 を形成する工程の前にアニーリングを行うことから、ビアホール 17 の側壁に露出している低誘電率有機膜 15 の表層が緻密化され、タングステン膜 22 の形成時にビアホール 18 の側壁に露出している低誘電率有機膜 15 からその熱硬化過程で耐熱性の構造を形成できなかった部分が徐々にガスとなって放出されるようなことがなくなる。そのため、ガス放出による膜の剥がれやビアプラグ 23 の形成不良等が生じ難くなる。また、成膜表面の温度（基板温度）を 350℃以下の温度で上記タングステン膜 22 を形成することから、ビアホール 18 の側壁に露出している低誘電率有機膜 15 の熱硬化過程で耐熱性の構造を形成できなかった部分が徐々にガスとなって放出されないようになる。そのため、ガス放出による膜の剥がれやタングステン膜 22 の埋め込み不良等が生じ難くなる。したがって、良好なる埋め込み性を有するビアプラグ 23 が形成される。

【0028】次に実施形態の第 2 例として、ポリテトラフルオロエチレンで上記低誘電率有機膜 15 を形成する多層配線の製造方法を、以下に説明する。そして以下の説明では、前記第 1 例で説明したのと同様の構成部品には同一符号を記す。

【0029】この第 2 例では、第 1 例と同様にして基体 10 を形成した後、一酸化二窒素ガスをを用いたプラズマを基体 10 の表面に照射する。このプラズマを発生させる装置には例えば平行平板型プラズマ発生装置を用い、RF パワーを 300 W（13.56 MHz）に設定して、上記プラズマ照射を行った。なお、プラズマ発生装

置は上記型式に限定されることはなく、例えばECR (Electron Cycrotron Resonance) プラズマ発生装置、マイクロ波プラズマ発生装置等の各種プラズマ発生装置を用いることが可能である。

【0030】その後、回転塗布法によって、酸化シリコン膜14上に低誘電率有機膜15を形成する。ここでは低誘電率有機膜15として、〔1〕式で表されるようなポリテトラフルオロエチレン系樹脂を、例えば500nm*



(式中、m、nは正の整数)

【0032】まずポリテトラフルオロエチレン系樹脂をフルオロカーボン系の溶剤に溶かし、粘度を30cpに調整した。それを回転塗布法により酸化シリコン膜14上に塗布して、厚さが500nmの上記低誘電率有機膜15を形成した。その時の回転数は例えば3000rpmとした。その後、不活性な雰囲気である窒素ガスの雰囲気(1気圧)中で100℃、2分間のベーキングを行った。なお、上記フルオロカーボン系の溶剤としては、例えばフロリナートと呼ばれている物が知られている。

【0033】続いて、不活性な雰囲気として例えば窒素ガス雰囲気中で400℃のアニーリングを行った。

【0034】その後、前記第1例と同様にして、原料ガスにモノシランと一酸化二窒素とを用いた還元性雰囲気でのPECVDによって、上記低誘電率有機膜15上に酸化シリコン膜16を例えば500nmの厚さに形成した。この成膜条件は前記第1例と同様である。このようにして、低誘電率有機膜15を含む絶縁膜17を形成する。

【0035】次に前記第1例と同様にして、一般的なレジスト塗布およびリソグラフィー技術によりレジスト膜でエッチングマスク(図示省略)を形成し、それを用いたエッチングにより上記金属配線13上の上記低誘電率有機膜15を含む絶縁膜17をエッチングしてビアホール18を形成する。

【0036】続いて400℃の窒素雰囲気中で30分間のアニーリングを行う。このアニーリングによって、上記ビアホール18の側壁に露出している低誘電率有機膜15から微量のガスが放出され、その低誘電率有機膜15が緻密化される。ここでは、400℃でアニーリングを行ったが、このアニーリングは、後に形成するビアプラグの形成温度(例えば350℃)以上、このアモルファステフロン熱分解温度である450℃よりも低い温度範囲で行えばよい。

*mの厚さに成膜した。上記ポリテトラフルオロエチレン系樹脂としては、〔1〕式で表される構造を有するものであればどのようなものであってもよく、例えばアモルファステフロン〔デュポン社製：テフロンAF(商品名)〕(ガラス転移温度=160℃、熱分解温度=450℃)と呼ばれている物が知られている。

【0031】

【化1】

【0037】次に前記第1例と同様にして、スパッタリング(またはCVD等の成膜技術)によって、上記ビアホール18の内壁および上記絶縁膜17上に、例えば10nmの厚さのチタン膜と、例えば30nmの厚さの窒化チタン膜とからなるチタン系の膜21を形成する。次いで基板温度を350℃にして、CVD法によって、上記ビアホール18の内部を埋め込む状態にして上記チタン系の膜21上にタングステン膜22を成膜する。

【0038】その後前記第1例と同様にして、上記タングステン膜22を全面エッチバックすることによって、上記ビアホール18の内部にタングステン膜22からなるビアプラグ23を形成する。この時、ビアホール18の周辺における上記チタン系の膜21もエッチングによって除去される。

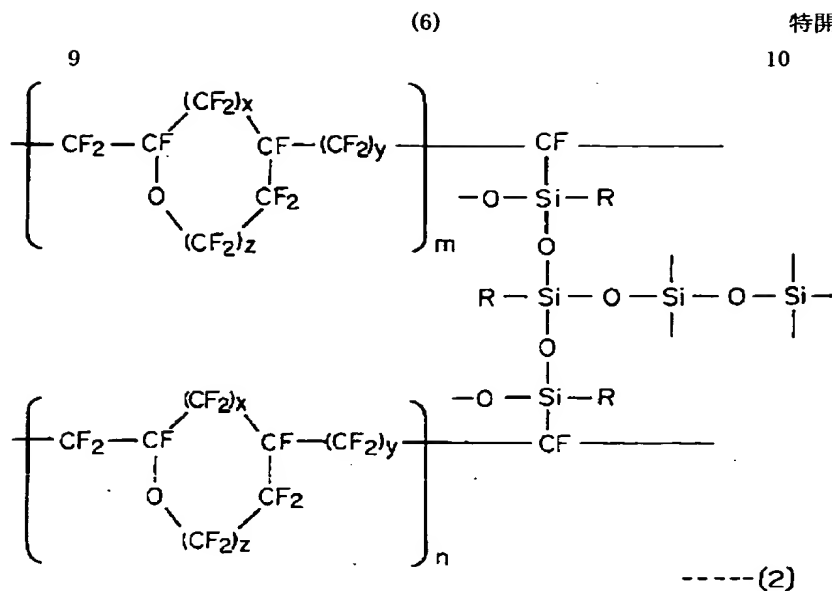
【0039】次に実施形態の第3例として、環状フッ素樹脂・シロキサン共重合体で上記低誘電率有機膜15を形成する多層配線の製造方法を、以下に説明する。そして以下の説明では、前記第1、第2例で説明したのと同様の構成部品には同一符号を記す。

【0040】この第3例では、第2例と同様にして基体10を形成した後、一酸化二窒素ガスを用いたプラズマを基体10の表面に照射する。このプラズマ照射装置および照射条件は前記第2例と同様である。

【0041】その後、回転塗布法によって、酸化シリコン膜14上に低誘電率有機膜15を形成する。ここでは低誘電率有機膜15として、〔2〕式で表されるような環状フッ素樹脂・シロキサン共重合体を、例えば500nmの厚さに成膜した。上記環状フッ素樹脂・シロキサン共重合体としては、〔2〕式で表される構造を有するものであればどのようなものであってもよい。

【0042】

【化2】



(式中、m、nは正の整数 x、y、zは0または正の整数)

【0043】まず環状フッ素樹脂・シロキサン共重合体をフルオロカーボン系の溶剤に溶かし、粘度を30cpに調整した。それを回転塗布法により酸化シリコン膜14上に塗布して、厚さが500nmの上記低誘電率有機膜15を形成した。その時の回転数は例えば3000rpmとした。その後、不活性な雰囲気として例えば窒素ガスの1気圧の雰囲気中で100℃、2分間のベーキングを行った。なお、上記フルオロカーボン系の溶剤としては、例えばフロリナートと呼ばれている物が知られている。

【0044】続いて、不活性な雰囲気として例えば窒素ガス雰囲気中で400℃のアニーリングを行った。

【0045】その後、前記第1例と同様にして、上記低誘電率有機膜15上に酸化シリコン膜16を例えば500nmの厚さに形成した。この成膜条件は前記第1例と同様である。このようにして、低誘電率有機膜15を含む絶縁膜17を形成する。

【0046】次に前記第1例と同様にして、レジスト塗布およびリソグラフィ技術によりエッチングマスク(図示省略)を形成し、それを用いたエッチングにより上記金属配線13上の上記低誘電率有機膜15を含む絶縁膜17をエッチングしてビアホール18を形成する。

【0047】続いて400℃の窒素雰囲気中30分間のアニーリングを行う。このアニーリングによって、上記ビアホール18の側壁に露出している低誘電率有機膜15から微量のガスが放出され、そのビアホール18の側壁の低誘電率有機膜15が緻密化される。ここでは、400℃でアニーリングを行ったが、このアニーリングは、後に形成するビアプラグの形成温度(例えば350℃)以上、この共重合体の熱分解温度である420℃より

りも低い温度範囲で行えばよい。

【0048】次に前記第1例と同様にして、上記ビアホール18の内壁および上記絶縁膜17上にチタン系の膜21を形成する。次いで基板温度を350℃にして、CVD法によって、上記ビアホール18の内部を埋め込む状態にして上記チタン系の膜21上にタングステン膜22を成膜する。その後上記タングステン膜22を全面エッチバックすることによって、上記ビアホール18の内部にタングステン膜22からなるビアプラグ23を形成する。この時、ビアホール18の周辺における上記チタン系の膜21もエッチングによって除去される。

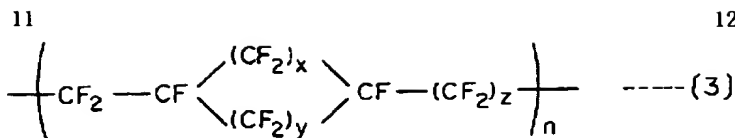
【0049】次に実施形態の第4例として、シクロポリマライズドフロリネーテッドポリマー系樹脂[例えばサイトップ(商品名)](ガラス転移温度=120℃、熱分解温度=420℃)で上記低誘電率有機膜15を形成する多層配線の製造方法を以下に説明する。

【0050】この第4例では、第2例と同様にして基体10を形成した後、一酸化二窒素ガスを用いたプラズマを基体10の表面に照射する。このプラズマ照射装置および照射条件は前記第2例と同様である。

【0051】その後、回転塗布法によって、酸化シリコン膜14上に低誘電率有機膜15を形成する。ここでは低誘電率有機膜15として、〔3〕式で表されるようなシクロポリマライズドフロリネーテッドポリマー系樹脂を、例えば500nmの厚さに成膜した。上記シクロポリマライズドフロリネーテッドポリマー系樹脂としては、〔3〕式で表される構造を有するものであればどのようなものであってもよい。

【0052】

【化3】



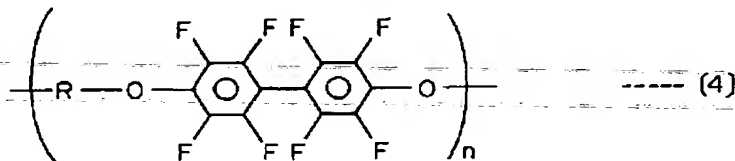
(式中、 x 、 y 、 z は正の整数、 n は正の整数)

【0053】まずシクロポリマライズドフロリネーテッドポリマー系樹脂をフルオロカーボン系の溶剤に溶かし、粘度を30cpに調整した。それを回転塗布法により酸化シリコン膜14上に塗布して、厚さが500nmの上記有機膜を形成した。その時の回転数は3000rpmとした。その後、不活性な雰囲気として例えば窒素ガスの1気圧の雰囲気中で100℃、2分間のベーキングを行った。なお、上記フルオロカーボン系の溶剤としては、例えばフロリナートと呼ばれている物が知られている。

【0054】続いて、不活性な雰囲気として例えば窒素ガス雰囲気中で350℃のアニーリングを行った。

【0055】その後、前記第3例と同様にして、酸化シリコン膜16を形成して低誘電率有機膜15を含む絶縁膜17を形成する。そしてこの絶縁膜17にビアホール18を形成した後、400℃の窒素雰囲気中で30分間のアニーリングを行う。このアニーリングによって、上記ビアホール18の側壁に露出している低誘電率有機膜15から微量のガスが放出され、そのビアホール18の側壁の低誘電率有機膜15が緻密化される。ここでは、400℃でアニーリングを行ったが、このアニーリングは、後に形成するビアプラグの形成温度(例えば350℃)以上、このアモルファステフロン熱分解温度である450℃よりも低い温度範囲で行えばよい。

*30



(式中、 R はアルキル基、 n は正の整数)

【0061】まずポリアリルエーテル樹脂をフルオロカーボン系の溶剤に溶かし、粘度を30cpに調整した。それを回転塗布法により基板11上に塗布して、厚さが500nmの上記有機膜を形成した。その時の回転数は3000rpmとした。その後、不活性な雰囲気として例えば窒素ガスの1気圧の雰囲気中で100℃、2分間のベーキングを行った。なお、上記フルオロカーボン系の溶剤としては、例えばフロリナートと呼ばれている物が知られている。

【0062】続いて、不活性な雰囲気として例えば窒素ガス雰囲気中で400℃のアニーリングを行った。

*【0056】次に、チタン系の膜21の形成を行った後、基板温度を350℃にして、CVD法によって、上記ビアホール18の内部を埋め込む状態にして上記チタン系の膜21上にタングステン膜22を成膜する。次いでタングステン膜22をエッチバックしてビアプラグ23を形成する。

【0057】次に実施形態の第5例として、上記低誘電率有機膜15をポリアリルエーテル系樹脂(例えばFLARE(商品名)) (ガラス転移温度=260℃、熱分解温度=460℃)で層間絶縁膜を形成する多層配線の製造方法を以下に説明する。

【0058】この第5例では、第2例と同様にして基体1を形成した後、一酸化二窒素ガスを用いたプラズマを基体10の表面に照射する。このプラズマ照射装置および照射条件は前記第2例と同様である。

【0059】その後、回転塗布法によって、酸化シリコン膜14上に低誘電率有機膜15を形成する。ここでは低誘電率有機膜15として、〔4〕式で表されるようなポリアリルエーテル系樹脂を、例えば500nmの厚さに成膜した。上記ポリアリルエーテル樹脂としては、〔4〕式で表される構造を有するものであればどのようなものであってもよい。

【0060】

【化4】

【0063】その後、前記第3例と同様にして、酸化シリコン膜16を形成して低誘電率有機膜15を含む絶縁膜17を形成する。そしてこの絶縁膜17にビアホール18を形成した後、400℃の窒素雰囲気中で30分間のアニーリングを行う。このアニーリングによって、上記ビアホール18の側壁に露出している低誘電率有機膜15から微量のガスが放出され、そのビアホール18の側壁の低誘電率有機膜15が緻密化される。ここでは、400℃でアニーリングを行ったが、このアニーリングは、後に形成するビアプラグの形成温度(例えば350℃)以上、このアモルファステフロン熱分解温度であ

る450℃よりも低い温度範囲で行えばよい。

【0064】次に、チタン系の膜21の形成を行った後、基板温度を350℃にして、CVD法によって、上記ビアホール18の内部を埋め込む状態にして上記チタン系の膜21上にタングステン膜22を成膜する。次いでタングステン膜22をエッチバックしてビアプラグ23を形成する。

【0065】次に実施形態の第6例として、上記低誘電率有機膜15をフッ化ポリイミド樹脂で層間絶縁膜を形成する多層配線の製造方法を以下に説明する。

【0066】この第6例では、第2例と同様にして基体10を形成した後、一酸化二窒素ガスを用いたプラズマを基体10の表面に照射する。このプラズマ照射装置および照射条件は前記第2例と同様である。

【0067】その後、回転塗布法によって、酸化シリコン膜14上に低誘電率有機膜15を形成する。ここでは低誘電率有機膜15としてフッ化ポリイミド樹脂を例えば500nmの厚さに成膜した。まずフッ化ポリイミド樹脂をフルオロカーボン系の溶剤に溶かし、粘度を30cPに調整した。それを回転塗布法により基体10上に塗布して、厚さが500nmの上記有機膜を形成した。その時の回転数は3000rpmとした。その後、不活性な雰囲気として例えば窒素ガスの1気圧の雰囲気中で100℃、2分間のベーキングを行った。なお、上記フルオロカーボン系の溶剤としては、例えばフロリナートと呼ばれている物が知られている。

【0068】続いて、不活性な雰囲気として例えば窒素ガス雰囲気中で350℃のアニーリングを行った。

【0069】その後、前記第3例と同様にして、酸化シリコン膜16を形成して低誘電率有機膜15を含む絶縁膜17を形成する。そしてこの絶縁膜17にビアホール18を形成した後、400℃の窒素雰囲気中で30分間のアニーリングを行う。このアニーリングによって、上記ビアホール18の側壁に露出している低誘電率有機膜15から微量のガスが放出され、そのビアホール18の側壁の低誘電率有機膜15が緻密化される。ここでは、400℃でアニーリングを行ったが、このアニーリングは、後に形成するビアプラグの形成温度（例えば350℃）以上、このアモルファステフロン熱分解温度である450℃よりも低い温度範囲で行えばよい。

【0070】次に、チタン系の膜21の形成を行った後、基板温度を350℃にして、CVD法によって、上記ビアホール18の内部を埋め込む状態にして上記チタン系の膜21上にタングステン膜22を成膜する。次いでタングステン膜22をエッチバックしてビアプラグ23を形成する。

【0071】上記第2～第6例においては、前記第1例と同様に、ビアホール18内に露出している低誘電率有機膜15からガスを放出させるためのアニーリングを行うことが望ましいが、このアニーリングを行わないで、上記タングステン膜22を成膜することも可能である。

【0072】なお、上記実施形態の各例においては、酸化シリコン膜16の成膜に、モノシランを用いたが、例えばジシラン(Si₂H₆)等の高次シランを用いることも可能であり、また酸化ガスとして一酸化二窒素(N₂O)を用いたが、H₂Oガス等を用いることも可能である。

【0073】

【発明の効果】以上、説明したように本発明の第1の製造方法によれば、ビアプラグを350℃以下の温度で形成するので、ビアホールの側壁に露出している低誘電率有機膜の熱硬化過程で耐熱性の構造を形成できなかった部分が徐々にガスとなって放出されないようになる。また第2の製造方法によれば、ビアプラグを形成する工程の前に、ビアプラグの形成温度以上で低誘電率有機膜の熱分解温度よりも低い温度の範囲で低誘電率有機膜をアニーリングするので、ビアホールの側壁に露出している低誘電率有機膜の表層が緻密化され、ビアプラグの形成時にビアホールの側壁に露出している低誘電率有機膜からその熱硬化過程で耐熱性の構造を形成できなかった部分が徐々にガスとなって放出されるようなことがなくなる。その結果、低誘電率有機膜を劣化させることなく良好な埋め込み性を有するビアプラグを形成することができる。

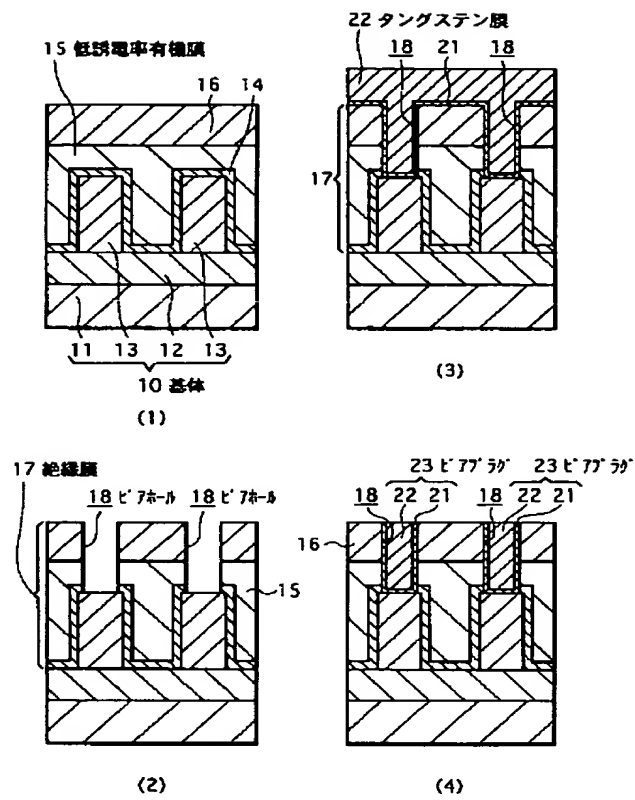
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態の製造工程図である。

【符号の説明】

10 基体 15 低誘電率有機膜 17 絶縁膜
18 ビアホール
22 タングステン膜 23 ビアプラグ

【図1】



本発明の実施形態の製造工程図